

SPECTRES D'ABSORPTION DE THIURÉES

*Contribution
à l'étude de la Constitution de la Thiurée*

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

JAMES BOREL

LICENCIÉ ÈS SCIENCES



NEUCHÂTEL

SPECTRES
D'ABSORPTION DE THIURÉES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SPECTRES D'ABSORPTION DE THIURÉES

*Contribution
à l'étude de la Constitution de la Thiurée*

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

JAMES BOREL

LICENCIÉ ÈS SCIENCES



NEUCHÂTEL

A la mémoire de

MONSIEUR ALFRED OTZ

Docteur en médecine

Hommage respectueux.



La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel sur le rapport de Messieurs les professeurs H. Rivier et A. Jaquerod, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, Novembre 1927.

*Le Doyen,
A. JAQUEROD.*

Ce travail a été exécuté en 1924 aux laboratoires de chimie et de physique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Messieurs les professeurs H. Rivier et A. Jaquerod.

Je les prie d'agréer l'expression de ma reconnaissance pour leur précieux appui et pour l'intérêt qu'ils m'ont témoigné pendant mes études et spécialement pendant ce travail.

J. BOREL.

Spectres d'absorption de thiurées

Contribution à l'étude de la constitution de la thiurée

INTRODUCTION

Le développement de la chimie organique est intimément lié à celui de la connaissance des formules de constitution. L'observation apprend que les propriétés d'une molécule ne sont pas données par la somme algébrique de valeurs caractérisant les atomes. Ainsi entre isomères existent des différences quelquefois fort grandes. La seule connaissance de la nature des atomes et de leur nombre respectif ne saurait donc caractériser un corps, celle de leur enchaînement, mettant en évidence le mode de saturation des différentes affinités, est indispensable. Plus les notions de valence sur lesquelles les formules de constitution sont fondées, se rapprochent de la réalité, plus elles seront les images, fécondes en déductions des corps qu'elles représentent. De la constitution d'un corps dépendent plus apparemment ses propriétés chimiques que ses propriétés physiques dont quelques-unes même, telles les propriétés colligatives, n'en tiennent pas compte. Aussi pendant longtemps les procédés chimiques contribuèrent-ils presque seuls à la détermination du groupement des atomes. Ils resteront les plus importants, pourtant ils sont en défaut dans certains cas, fort longs dans d'autres et souvent laissent place au doute. Les réactions chimiques sont toutes brutales, les affinités mettent en jeu des forces énormes dont on ne peut pas toujours prévoir les contre-coups. Les produits de réaction ne sont donc pas toujours en relation simple avec les corps dont ils proviennent et ne permettent pas nécessairement de tirer des conclusions évidentes. Les procédés physiques, notamment l'examen des propriétés optiques,

moins généraux, ont une supériorité incontestable par la clarté de leurs résultats. La molécule est respectée et dévoile ses secrets sans recourir à des intermédiaires.

Les problèmes de constitution ne peuvent être résolus par la considération des propriétés chimiques seules ou des propriétés physiques seules. Ces dernières ne sont souvent que trop peu mises à contribution par le chimiste ; dans de nombreux cas pourtant, leur considération judicieuse aurait permis d'abrégé de longues discussions où les impressions personnelles suppléaient aux lacunes des investigations.

La constitution de la thiurée a depuis longtemps préoccupé de nombreux chercheurs sans que les déductions de leurs observations au moment où fut commencé ce travail aient donné des résultats satisfaisants. La molécule de la thiurée est apparemment simple et ne semble pas justifier le nombre des travaux dont elle a été l'objet. Définie comme diamide de l'acide thiocarbonique, sa constitution devait être représentée

par la formule $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ la première en date. Pourtant ses propriétés

peu à peu découvertes respectaient mal l'arrangement proposé et semblaient se déduire plus logiquement d'une formule asymétrique

$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ qui à son tour ne se montra pas sans inconvénients, et pen-

dant de nombreuses années ces deux formules eurent leurs partisans. On attribuait alors à la valence un rôle peu mystérieux, dont on rendait compte par des comparaisons mécaniques.

Selon les conceptions que permettaient ces comparaisons, les molécules étaient des édifices rigides à l'intérieur desquels régnait l'ordre le plus parfait, chaque atome occupant une place bien déterminée. Les deux formules proposées s'excluaient mutuellement. Survint la constatation que deux formules de constitution différentes se justifiaient souvent, suivant les conditions, pour expliquer les propriétés d'un même corps. Cette constatation conduisit à l'hypothèse de la tautomérisation laissant entrevoir que l'affinité met en jeu des forces plus nuancées qu'on ne l'avait supposé. Admettre qu'il y avait équilibre entre les formes symétrique et asymétrique, semblait résoudre le problème de la thiurée. Pourtant on dut reconnaître que les faits ne respectaient pas cet ingénieux compromis. Depuis la fin du siècle passé, parmi les nombreuses tentatives faites pour expliquer les propriétés de la thiurée, il faut citer pour leur importance et les solutions diverses qu'elles apportèrent, les recherches entreprises à l'Université de Neuchâtel par M. O. Billeter et ses collaborateurs, celles de E.-A. Werner de l'Université de Dublin et celles de Dixon de l'Université de Cork.

Les travaux faits à Neuchâtel, notamment l'étude de l'action des chlorures thiocarbamiques, de l'isocyanate de phényle, des chloramides, sur la thiurée ou sur les thiurées partiellement substituées, permirent de conclure à l'asymétrie de la thiurée.

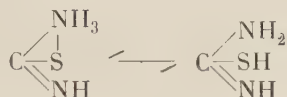
En 1912 E.-A. Werner ¹ terminait une étude de l'action de l'acide azoteux sur la thiurée en admettant pour elle la formule $\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \end{array} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$

qui entre autres avantages rend plus compréhensible sa parenté avec le thiocyanate d'ammonium. La migration d'un seul atome d'hydrogène

transformerait l'un en l'autre $\begin{array}{c} \text{NH}_4 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \end{array} \\ | \\ \text{N} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \end{array} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$. En solution

dans les acides forts, le groupement ammonium serait détruit et la thiurée aurait la constitution asymétrique.

En 1919, E.-A. Werner ² fut conduit par de nouveaux résultats à modifier ses conclusions. En solution neutre, la thiurée serait tautomère, l'équilibre étant représenté par le système



Dixon de son côté, reprenant les théories de Claus, Bernthsen, Will, etc., conclut en résumant les nombreux travaux exécutés sous sa direction à la symétrie de la thiurée ³. Si avec les composés halogénés les thiurées donnent généralement des composés contenant le groupement

$\begin{array}{c} \text{N}- \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \end{array} \\ | \\ \text{N}< \end{array}$ il ne s'en suit pas que les substances mères possèdent sembla-

ble configuration ou l'acquièrent par changement tautomérique antérieur à la réaction. Le phénomène s'explique comme suit: le produit

primaire est un composé d'addition $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \diagup \end{array} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{R} \end{array}$. Par élimination de

XH le soufre devient bivalent. Si le radical R est alcoyle, il conserve sa place et le composé a la constitution $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \diagdown \\ \text{HN} \diagup \end{array} \text{C}=\text{SR}$, mais s'il est acyle

il migre sur l'atome d'azote incomplètement saturé pour former $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{S} \\ | \\ \text{NIIR} \end{array}$.

Si des faits rigoureusement observés permettent d'établir des conclusions si différentes, ne serait-ce pas un indice que la notion de valence sur laquelle se sont échafaudés les raisonnements ne correspond pas à la réalité ? Le nombre des propriétés chimiques que doit résumer chacune des formules proposées est en effet plus grand que le nombre des possi-

¹ Soc. **101**, p. 2180 et suiv. (1912).

² Soc. **115**, p. 1168 et suiv. (1919).

³ Soc. **101**, p. 2502 et suiv. (1912).

bilités qu'elles représentent individuellement. Des constatations semblables ont été faites pour de nombreux corps, tel le benzène, dont la constitution discutée a été expliquée par différentes formules. Il fallut donc reconnaître que l'affinité est déterminée par des forces imparfaitement rendues par les formules de constitution habituelles, formules qui pour bon nombre de corps sont nettement insuffisantes.

« Le besoin d'une rénovation de la représentation des composés chimiques s'est fait de plus en plus sentir dans ces dernières années et un mouvement s'est dessiné qui aboutira à une transformation complète de la manière d'écrire les formules de constitution. Ce mouvement a été provoqué par l'introduction d'idées nouvelles sur la structure des atomes et sur les forces de liaison entre les atomes » (V. Henri : Structure des molécules, Librairie Hermann, Paris 1925).

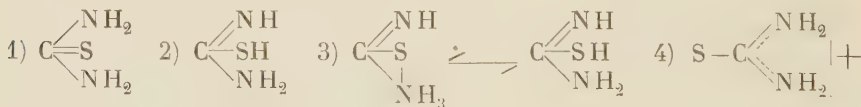
Selon ces idées nouvelles les forces permettant aux atomes de se grouper en molécules sont d'origine électrostatique. Si dans une molécule les charges positives et négatives déterminant les affinités ont des centres de gravité ne coïncidant pas, une polarité électrique apparaît et détermine des propriétés que les formules habituelles ne sauraient prévoir.

Pendant le cours de mon travail, Lecher et Heuck¹, publiaient leurs intéressantes recherches sur la constitution des sels de thiuronium en tenant compte des théories mentionnées ci-dessus. La thiurée, concluent-

ils, paraît être un sel interne $\bar{\text{S}}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \mid +$ d'où son point de fusion

élevé, son insolubilité dans les dissolvants organiques, sa solubilité dans l'eau. Dans la formation de sels par l'action des acides, les ions de l'acide se fixent aux extrémités polarisées de la molécule. De même dans l'action des halogènes alcoyles, les groupes alcoyles se fixent au soufre négatif et l'halogène à l'azote positif. De même aussi par l'action des chlorures d'acyles, le groupe acyle se fixe sur le soufre et le chlore sur l'azote, mais ni dans l'alcoylation ni dans l'acylation il ne se forme un « thiol » mais un sel interne « thiol ». La tendance de la thiurée à former des complexes provient de sa polarité. La substitution de l'hydrogène par des alcoyles semble affaiblir la polarité, les points de fusion et d'ébullition sont abaissés et la vitesse d'addition des halogènes alcoyles diminue.²

En résumé les quatre solutions suivantes ont été proposées au problème de la constitution de la thiurée :



¹ A. 438, p. 169 et suiv. (1924).

² Poursuivant ses recherches, Lecher a été amené à modifier totalement ses conclusions. Selon ses derniers résultats, la thiurée aurait la formule symétrique (Ann. 456, 1927, p. 192 et suivantes).

Dans la première le soufre est lié au carbone par deux valences, dans les trois autres par une seule.

Il faut remarquer en passant que la propriété de la thiurée la plus facile à constater ne s'explique pas par l'une ou l'autre des formules 2 et 3. L'odorat est en effet un « réactif » très sensible des corps contenant, comme les mercaptans, les groupements SH ou SR, et l'iso-tétraméthylthiurée ne déroge pas à la règle ; ses solutions mêmes très diluées (1:10;000 mol par litre) ont une odeur repoussante. Or la thiurée et les thiurées partiellement substituées sont inodores même à chaud.

L'atome de soufre communique aux molécules qui le contiennent un pouvoir absorbant de la lumière dépendant du mode de liaison de ses valences. Par conséquent il devait être possible d'apporter une contribution au problème de la constitution de la thiurée en comparant son spectre d'absorption à ceux de ses dérivés tétrasubstitués iso et normaux. Dans ce but j'ai analysé au spectroscopie la thiurée, la triméthylthiurée, les dérivés iso et normaux tétraméthyl, diméthyl-diphényl, tétraphényl et les deux pentaméthylthiobisures.

La thiurée fut celle du commerce mais recristallisée plusieurs fois. Les autres corps, à part la diméthyl-diphénylthiurée normale, furent préparés spécialement.

Je traiterai en premier lieu la partie chimique de mon travail, puis la partie physique.

Préparation des thiurées tétrasubstituées.

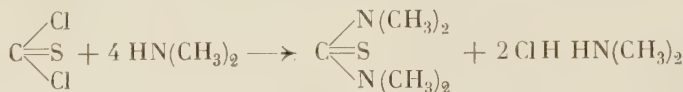
J'ai été guidé dans mes préparations par le souci de l'obtention de corps les plus purs possibles. Les ingrédients que le commerce m'a livrés, ainsi que tous les produits intermédiaires obtenus n'ont été utilisés qu'après avoir été chimiquement purifiés. Les thiurées préparées ont été purifiées jusqu'à spectre constant. Les opérations de purification ont été entourées de nombreuses précautions. Les appareils de distillation et de cristallisation et tous les accessoires furent appropriés par de l'acide sulfurique chaud ou mieux par du mélange chromique. Les fractions conservées dans les distillations successives d'un même corps avaient des points d'ébullition extrêmes présentant des écarts de plus en plus faibles. La fraction analysée au spectroscopie avait un point d'ébullition constant à 0.1° près. Pour les cristallisations dans l'alcool, j'utilisai pour les deux dernières opérations de l'alcool optiquement pur.

La pureté des dissolvants employés au cours des préparations a été l'objet d'une attention spéciale. L'éther fut traité successivement par du sodium et du pentoxyde de phosphore, puis distillé. Le chloroforme

habituellement additionné d'alcool subit quelques lavages à l'eau puis une dessiccation. L'éther de pétrole fut fractionné par distillation. Le point d'ébullition du distillat conservé était de 70°.

Les produits de mes préparations ont été conservés en flacons scellés ou dans des éprouvettes fermées de bouchons revêtus de papier d'étain.

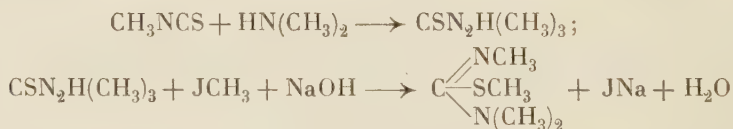
Tétraméthylthiurée normale. — Elle se prépare facilement par l'action du thiophosgène sur la diméthylamine.¹



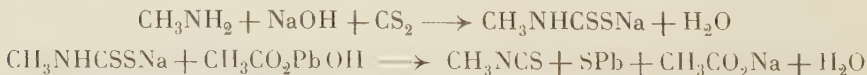
La diméthylamine évaporée d'une solution aqueuse fut séchée et recueillie dans du chloroforme. Le thiophosgène a été obtenu par l'action du chlore sur le sulfure de carbone et réduction du pentachlorméthylmercaptopentane ainsi formé.

La tétraméthylthiurée fut purifiée de trois façons différentes : par cristallisation dans l'eau ; par cristallisation dans l'alcool ; par distillation sous pression réduite (p. éb. 106° sous 15 mm Hg). Le spectre d'absorption, de chacun des produits obtenus, a été déterminé, la concordance fut bonne.

Isotétraméthylthiurée. — Le méthylsénévol réagissant avec la diméthylamine forme de la triméthylthiurée, qui additionnée d'iodure de méthyle, puis traitée par un alcali, donne la tétraméthylthiurée asymétrique :



Le méthylsénévol fut préparé en modifiant quelque peu le procédé de Delépine² que voici : A la monométhylamine dissoute dans 3-4 fois son poids d'eau ajouter peu à peu, tout en refroidissant sous un courant d'eau, la quantité théorique de sulfure de carbone, puis introduire progressivement la quantité correspondante d'hydrate de sodium. Lorsque la dissolution est complète, diluer dans 3-4 parties d'eau et ajouter un léger excès d'acétate basique de plomb. Il se forme un précipité noir qui laisse volatiliser le sénévol lorsqu'on porte l'eau à l'ébullition.



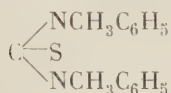
En suivant à la lettre ces indications, j'obtins des rendements dérisoires. La marche des réactions et l'altérabilité des sénévols me firent

¹ Billeter B. **43**, 1857 (1910).

² Delépine Bl. **3**, 642 (1908).

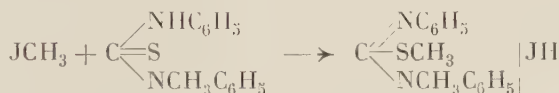
modifier le procédé de la façon suivante : Dans un flacon à bouchon de verre sont introduites en une seule fois les quantités correspondantes d'amine en solution à 33 %, de sulfure de carbone et d'hydrate de sodium en solution concentrée. Le tout est secoué sans qu'une élévation gênante de température ne se produise et nécessite les précautions recommandées. Il suffit, si le brassage est énergique, de refroidir 1 ou 2 fois en plongeant le flacon dans de l'eau froide. Le produit de la réaction introduit non dilué dans un ballon est additionné d'acétate basique de plomb en solution saturée à froid, puis immédiatement traité à la vapeur d'eau qui entraîne le sénévol. L'opération est ainsi rapidement menée sans dilutions inutiles. Les rendements sont satisfaisants (env. 70 %).

Diméthylldiphénylthiurée normale (Diméthylthiocarbanilide)



Elle existait dans la collection de l'Université, je l'ai purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Diméthylldiphénylthiurée iso. — J'ai préparé son iodhydrate par l'action de l'iodure de méthyle sur la méthylthiocarbanilide.



La base mise en liberté par un alcali fut extraite par l'éther. Cette thiurée, qui n'a pas encore été décrite, contenant deux groupes phényles doit être solide ; or le corps obtenu fut un liquide sirupeux jaunâtre que des séjours prolongés dans des mélanges réfrigérants (glace et sel, neige carbonique et benzine - 78°) ne sont pas parvenus à cristalliser. Les déterminations de la teneur en soufre et du poids moléculaire confirment pourtant que le corps obtenu correspond au produit cherché.

Substance employée	SO ₃ Ba	% S
0,2056 gr.	0,1860 gr.	12,40
0,2341 gr.	0,2116 gr.	12,38
Calculé pour C ₁₅ H ₁₆ N ₂ S		12,50

Substance employée	Benzène employé	Abaissement du point de congélation	Poids déduit	Poids moléculaire calculé pour
0,2061 gr.	16,90	0,247°	251	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ S
0,4290 gr.	16,90	0,520°	249	

Après avoir vainement tenté de purifier cette thiurée par cristallisation de quelques-uns de ses sels, je l'ai distillée sous pression réduite. Le vide de la trompe à eau n'est pas suffisant, le corps distille en dessus de 200° légèrement décomposé. L'emploi d'une trompe à mercure me

permet d'abaisser le point d'ébullition à 175° (pression 0,5 mm Hg). Le distillat était incolore et servit à une première série de mesures de l'absorption.

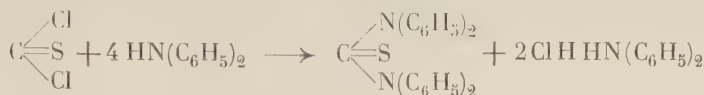
(Pour assurer la bonne marche d'une distillation dans le vide, tous les traités de chimie appliquée recommandent de faire barboter, à l'aide d'un tube capillaire, dans le liquide qui s'évapore un faible courant gazeux dont les bulles facilitent la formation des vapeurs. Malgré cette précaution, la densité de vapeur étant faible, la surface d'évaporation est souvent trop petite pour que l'apport de chaleur ne produise des surébullitions provoquant des soubresauts, d'où l'emploi de ballons à double tubulure. D'autre part, lorsqu'on doit réaliser des vides poussés, la confection du capillaire est longue et délicate. Pour supprimer ces inconvénients, j'ai été conduit à apporter au mode opératoire décrit plus haut, une modification qui m'a donné satisfaction. J'ai régularisé l'ébullition non par l'emploi d'un capillaire, mais par de la laine de verre remplissant les trois quarts du ballon qui fut chauffé par un bain d'huile, l'entourant complètement. La laine de verre augmente considérablement la surface d'évaporation, et comme d'autre part, grâce au bain d'huile, l'apport de chaleur se fait à une température voisine du point d'ébullition, la distillation eut la régularité de celles faites à la pression ordinaire. Pour m'assurer que ce résultat n'était pas dû à un heureux concours de circonstances, je l'ai confirmé en distillant de la même façon, sous 12 mm. Hg, de l'acide acétique glacial, p. éb. 19°, du paranitrotoluène, p. éb. 108°, de l'acétanilide, p. éb. 167°.)

Un an après, la fraction la moins pure de la seconde distillation cristallisa peu à peu et les autres fractions, greffées, se solidifièrent lentement. La purification par cristallisation ne se fit pas sans difficultés. La thiurée ne se sépare que de solutions concentrées en formant des masses cristallines qui pressées sur du papier filtre fournissent des cristaux blanchâtres. A maintes reprises et malgré la répétition des cristallisations, ces cristaux, conservés en flacons fermés, se sont spontanément liquéfiés. Une solution alcoolique fut additionnée d'eau jusqu'à formation d'un trouble persistant qu'un peu d'alcool fit disparaître. Cette solution pouvait par lente évaporation à la température ordinaire fournir des cristaux bien formés. Elle fut greffée et pendant deux jours les cristaux introduits subsistèrent sans augmenter, puis peu à peu se liquéfièrent en une huile que la solution saturée ne put dissoudre. Après de nombreux essais infructueux, j'obtins des cristaux purs par de lentes évaporations de solutions dans de l'éther de pétrole, solutions constamment refroidies par un mélange réfrigérant de glace et de sel. Leur point de fusion est de 30°, celui de leur picrate de 131°. Une seconde série de mesures fut faite avec la diméthyl-diphénylthiurée cristallisée. L'absorption qu'elle détermine fut inférieure à celle obtenue avec le produit distillé. Malgré les précautions prises la purification par distillation n'avait donc pas été suffisante. Les résultats mentionnés dans la seconde partie de mon travail se rapportent aux solutions du produit cristallisé.

Tétraphénylthiurée normale. — Je l'ai obtenue par l'action du thiophosgène sur la diphenylamine en solution chloroformique.¹ La réaction est loin d'être aussi énergique qu'avec les amines aliphatiques. Le

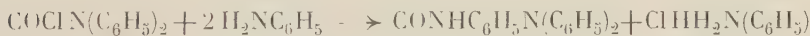
¹ Bergreen B 21, 340 (1888).

thiophosgène est additionné à l'amine en une seule fois et les ingrédients sont chauffés au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur de thiophosgène.



Après élimination par filtrage du chlorhydrate de diphenylamine et évaporation du chloroforme, on obtient un résidu de couleur foncée que l'alcool permet de séparer en deux produits. L'un, soluble à chaud mais fort peu à froid, cristallise en jolies aiguilles jaune pâle dont le point de fusion est de 196°, celui de la tétraphénylthiurée. L'autre est une masse cristalline fournissant des solutions bleues avec l'acide azotique concentré, coloration que les alcalis font disparaître, et rouges avec les dissolvants organiques. Je n'ai pu par manque de temps identifier ce corps. La solubilité de la tétraphénylthiurée dans l'alcool est faible ; une solution contenant 0,01 molécule par litre est saturée, mais comme ce corps possède un grand pouvoir absorbant que ses solutions sursaturées se maintiennent longtemps, il fut néanmoins possible de l'étudier en solution alcoolique.

Isotétraphénylthiurée. — Elle fut préparée en suivant la marche indiquée par Michler¹ et par Steindorff² et représentée par les équations suivantes :



Dans la dernière réaction pourtant je remplaçai le thiophénate de sodium par celui de plomb et employai comme dissolvant l'éther de pétrole au lieu de l'alcool, qui n'est pas sans action sur la triphénylchloramidine. Le produit brut que j'obtins était une huile jaunâtre résistante aux tentatives de cristallisation par l'abaissement de sa température (jusqu'à — 78°). Elle fut purifiée par la formation de son picrate (fondant à 180°) qui, traité par la quantité théorique d'alcali, fournit une huile presque incolore. Dissoute dans l'alcool chaud, en solution concentrée, elle se sépare liquide par refroidissement ; par contre, de sa solution saturée dans l'alcool froid, se forment lentement par le refroidissement prolongé dans un mélange réfrigérant de jolis cristaux à forte

¹ B **8**, 1665 (1875) ; **9**, 396 (1876).

² B **37**, 963 (1904).

réfrigence. Les cristallisations ultérieures qui purifièrent le produit se firent par évaporation à la température ordinaire de solutions alcooliques greffées. Chaque opération dura près d'une semaine.

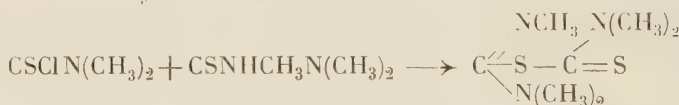
Les déterminations de la teneur en soufre et du poids moléculaire de cette thiurée ont donné les résultats suivants :

Substance employée	SO ₄ Ba	% S
0,3132 gr.	0,1909 gr.	8,36
0,3408 gr.	0,2072 gr.	8,30
Calculé pour C ₅ H ₂₀ SN ₂		8,42

Substance employée	Benzène employé	Abaisssement du point de congélation	Poids moléculaire déduit	Poids moléculaire calculé pour C ₅ H ₂₀ SN ₂
0,3502 gr.	15,90 gr.	0,301°	371	380
0,6104 gr.	15,90 gr.	0,532°	368	

Pourtant le corps que j'ai obtenu a un point de fusion très éloigné de celui donné par Steindorff (70° au lieu de 185°).

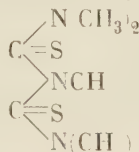
Les deux *pentaméthylthiobiurets* sont décrits dans le Bulletin de la Société neuchâteloise des sciences naturelles, tome 37, p. 173. L'isomère asymétrique se prépare par l'action du chlorure diméthylthiocarbamique sur la triméthylthiurée :



« La base se sépare de la solution concentrée du chlorhydrate par l'addition de quantité théorique d'hydrate de sodium à l'état d'une huile jaunâtre incristallisable, soluble dans l'alcool, l'éther, dans 30-40 parties d'eau avec réaction alcaline. Elle se transforme lentement à froid, rapidement à chaud en l'isomère normal qui se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 62°, solubles dans l'alcool, l'éther, insolubles dans l'eau ».

L'instabilité de l'iso-pentaméthylthiobiuret empêchant qu'on puisse le purifier directement, de grandes précautions ont été prises au cours de sa préparation pour éviter toutes causes d'impureté. La triméthylthiurée fut purifiée par cristallisations dans l'eau et le chlorure diméthylthiocarbamique par quelques cristallisations de solutions éthérées saturées aux environs de 35°, puis refroidies par le mélange réfrigérant glace et sel. L'iso-pentaméthylthiobiuret, dont le chlorhydrate fut purifié par cristallisations dans un mélange d'éther et d'alcool, n'a été mis en liberté que dans la solution utilisée pour l'analyse spectroscopique.

L'isomère symétrique fut purifié par cristallisation dans l'alcool.



Détermination des spectres d'absorption des corps préparés.

La lumière est un phénomène périodique mathématiquement exprimable par une sinusoïde et résulte de mouvements d'électrons. Les périodes et intensités des radiations lumineuses caractérisent la source dont elles proviennent et leur observation à l'aide du spectroscope constitue un précieux moyen d'analyse. La matière a non seulement la propriété d'émettre de la lumière, mais aussi de l'absorber, et ce phénomène tout aussi mystérieux que le premier est également un moyen d'investigation d'une merveilleuse subtilité. La physique doit à l'analyse des spectres de géniales théories qui ont dévoilé quelques-uns des secrets des atomes, la chimie s'est enrichie par elle de plusieurs éléments nouveaux et lui doit la résolution de nombreux problèmes de constitution. On ne saurait parler en chimie organique de spectres d'émissions, la température ou les phénomènes électriques que nécessite leur production sont incompatibles avec l'existence de ses fragiles composés. Malgré cette restriction la spectroscopie a justifié dans ce domaine ce qu'on attendait d'elle sans pourtant qu'elle ait encore obtenu la place qui lui revient.

La loi qui régit la formation des spectres d'absorption est celle que Lambert formula ainsi : l'intensité d'une radiation décroît sensiblement suivant une fonction exponentielle de l'épaisseur de la couche absorbante. En désignant par I_x l'intensité d'une radiation ayant traversé une couche absorbante d'épaisseur x nous aurons I_0 étant l'intensité initiale $I_x = I_0 \cdot \alpha^x$. α est le coefficient de transmission égal au rapport $\frac{I_x}{I_0}$ pour $x = 1$. Ce coefficient est une fonction de la période des radiations, fonction qui dépend de la constitution des corps et les caractérise. En général le corps absorbant est en solution. Dans ce cas deux variables détermineront l'absorption, l'épaisseur et la concentration. L'observation apprend qu'à épaisseur constante l'absorption est une fonction exponentielle de la concentration pour autant que le corps dissous ne réagit pas avec le dissolvant (loi de Baer). Nous aurons donc en désignant par c la concentration $I_{xc} = I_0 \cdot \alpha^{x \cdot c}$.

Généralement l'étude d'un spectre d'absorption nécessite l'emploi de solutions de diverses concentrations, les seules variations de l'épaisseur pour une concentration donnée ne fournissant pas des renseignements suffisants. Les résultats sont alors rapportés à une même concentration convenablement choisie. c sera constant et nous aurons $I_X = I_0 \cdot \alpha^X$. X étant l'épaisseur calculée égale à $\frac{x \cdot C}{c}$, C et x étant respectivement la concentration et l'épaisseur de la solution observée.

Dans ce qui suivra nous supposerons c constant et considérerons l'épaisseur calculée X .

On peut représenter graphiquement le phénomène de l'absorption en portant dans un système de coordonnées les longueurs d'ondes et les coefficients de transmission correspondants. La détermination du coefficient est longue et délicate, aussi, sa connaissance exacte n'étant pas nécessaire à la résolution de nombreux problèmes que se pose le chimiste, quelques simplifications peuvent être apportées à l'étude de l'absorption.

Prenons en effet une source lumineuse dont l'intensité des différentes radiations pourra être considérée comme constante au cours des mesures. Déterminons pour chaque radiation l'épaisseur de la couche absorbante diminuant son intensité au point de ne plus impressionner le récepteur qui doit l'enregistrer, œil ou plaque photographique.

Nous aurons avec une approximation suffisante en admettant que l'enregistreur est à peu près également sensible aux radiations qu'on veut observer $I_o = \text{constante}$, $I_x = \text{constante}$. D'où $\alpha^X = \text{constante}$ ou $X = \frac{K}{\log \alpha} = f(\alpha)$. On pourra donc constater l'allure de l'absorption en portant dans un système de coordonnées les longueurs d'ondes des dernières radiations visibles et les épaisseurs correspondantes ou mieux leurs logarithmes.

On peut diviser les spectres d'absorption en deux classes : en spectres continus si la fonction $\alpha = f(\lambda)$ est à croissance monotone fig. 1 et sélectifs dans le cas contraire fig. 2.

Les spectres d'absorption des atomes sont sélectifs. Quant aux molécules suivant la complexité de leur constitution, leurs spectres d'absorption sont sélectifs ou continus. Entre les spectres caractérisés par la fig. 1 et ceux caractérisés par la fig. 2 se placent de nombreux spectres, tel celui représenté par la fig. 3, qui atténuent la rigueur de la division établie plus haut.



Fig. 1.

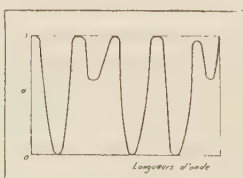


Fig. 2.



Fig. 3.

Généralement les spectres d'absorption des molécules sont caractérisés par de lentes variations du coefficient α en fonction de la longueur d'onde. Il en résulte que le passage de la lumière à l'obscurité se fera par dégradés qui rendent illusoire l'emploi de prismes à grand pouvoir dispersif.

Le principe de la technique de la détermination des spectres d'absorption des corps que j'ai étudié fut le suivant : Des solutions de con-

centrations connues ont été introduites dans des appareils permettant de faire varier et de mesurer l'épaisseur de la couche absorbante. De nombreuses déterminations ont été faites à des épaisseurs variant dans de grandes proportions. La source de lumière avait un spectre riche en raies de longueurs d'onde connues, celles qui limitaient l'absorption totale furent identifiées.

Les corps étudiés pour apporter une contribution à la résolution du problème de la constitution de la thiurée sont tous incolores à part la tétraphénylthiurée normale qui est légèrement jaunâtre. Ils absorbent des radiations ultra-violettes et leur étude nécessite l'emploi de plaques photographiques. Le spectroscopie à équipement de quartz que j'ai utilisé fut celui du laboratoire de physique de l'Université de Neuchâtel. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Distance focale de la lentille du collimateur = 29 cm.

Distance focale de la lentille de l'appareil photographique = 56,5 cm.

L'étalement du spectre était de 63,2 mm pour les radiations comprises entre 232 $\mu\mu$ et 580 $\mu\mu$. Sa hauteur était réduite à deux mm par écran placé devant le collimateur.

Il était possible d'enregistrer sur une plaque photographique montée dans le châssis à crémaillère du spectrographe une trentaine de photographies. La source lumineuse, constituée par une étincelle éclatant entre deux tiges de fer distantes d'environ 1 mm, était alimentée par une batterie de 20 volts reliée par un rhéostat au primaire, d'une bobine d'induction renforcée par une bouteille de Leyde placée en dérivation aux bornes du secondaire.

La mise au point de l'appareil a nécessité les opérations suivantes :

Détermination approximative des foyers des lentilles utilisés.

Mise en place du prisme dans une position telle que ses faces soient perpendiculaires au plan déterminé par les axes du collimateur et de l'appareil photographique, la déviation de la raie D étant à son minimum.

Détermination des distances focales exactes et de l'obliquité à donner au châssis par la prise et l'examen de quelques photographies de spectres.

L'étude de celles pour lesquelles toutes les raies avaient la netteté voulue m'a permis de déterminer graphiquement l'équation de dispersion du prisme. L'indice de réfraction n'est pas une fonction linéaire de la longueur d'onde. La forme de cette fonction peut s'exprimer par la relation $\frac{d\delta}{d\lambda} = f(n)$ ou δ est la déviation du rayon de longueur d'onde et n l'indice correspondant. Pour déterminer cette fonction dans quelques cas particuliers, j'ai comparé le spectre obtenu avec celui de l'atlas de Fabry et Buisson, ce qui me permit d'identifier facilement quelques raies caractéristiques de l'ultra-violet extrême. Pour des raies d'autres régions du spectre la comparaison était loin d'être satisfaisante par suite d'impuretés du fer produisant l'étincelle et par le fait que le spectre de référence était un spectre d'arc et non d'étincelle. Pour avoir des points de repères certains, au spectre du fer fut partiellement superposé

celui du mercure obtenu par l'emploi d'une lampe à mercure à enveloppe de quartz. Le spectre du mercure est caractérisé par des raies peu nombreuses dont les longueurs d'ondes fixaient celles du spectre du fer en regard desquelles elles se trouvaient. Le graphique obtenu en portant en ordonnées les longueurs d'ondes et en abscisses les distances séparant les longueurs d'onde de l'une d'entre elles prise arbitrairement comme zéro permit de caractériser rapidement une position quelconque lue sur le spectre. Les distances portées en abscisses ont été mesurées sur les plaques photographiques à l'aide d'une machine à divi-



Fig. 4.

ser. La dernière raie nette de l'ultra-violet dont la longueur d'onde est de $232 \mu\mu$ fut prise comme zéro. Fig. 4.

Parmi les cuves spectroscopiques décrites dans les traités d'analyse spectrale, celle de Baly est la mieux appropriée aux exigences des mesures. Fig. 5.

Elle est constituée par deux tubes en verre, concentriques, fermés à l'une de leurs extrémités par une lame de verre ou de quartz a . Le tube extérieur porte un entonnoir pour introduire la solution et une échelle graduée permettant de lire l'éloignement des deux lames a que le jeu du tube intérieur, relié au tube extérieur par un manchon de caoutchouc, peut faire varier à volonté.

L'appareil de Baly présente un inconvénient, il exige que la source lumineuse soit éloignée du collimateur d'une distance très notablement supérieure à l'épaisseur de la couche absorbante. Cet inconvénient,

minime lorsqu'on dispose d'une source lumineuse intense, est majeure dans le cas contraire. Ne disposant que d'une petite étincelle, j'ai construit, conseillé par M. le professeur Jaquerod de petits appareils qui m'ont donnés toute satisfaction. La fig. 6 les représente.

La solution à analyser est introduite dans le tube gradué *a* fermé en bas par une lame de quartz et communiquant par un tuyau de caoutchouc avec le tube *b* servant de réservoir. Ces tubes sont fixés respectivement aux supports *c* fixe et *d* mobile commandé par la vis *e* dont le jeu permet de faire varier le niveau dans le tube *a*. Un flotteur *g* formé d'un tube de verre à minces parois et fermé

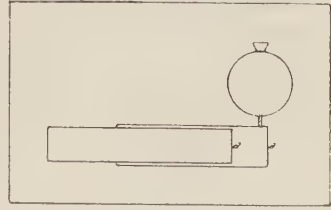


Fig. 5.

en bas par une lame de quartz, supprime le ménisque, évite les erreurs de parallaxe et permet d'estimer l'épaisseur de la couche absorbante au dixième de millimètre. Suivant la nature de la solution analysée les lames de quartz seront fixées aux tubes par de la cire à cacheter, des colles ou des ciments à base

d'oxy-chlorure de zinc. L'appareil fixé par l'intermédiaire d'un tenon *h* est placé un peu en avant et au-dessus de la fente du collimateur. L'étincelle éclate en *i* et le rayon lumineux est rendu horizontal par réflexion sur un miroir *k* en acier poli, mobile autour de deux axes perpendiculaires. Quelle que soit la position de l'étincelle, il est possible de réfléchir la lumière dans le collimateur, mais il est nécessaire pour l'exactitude des mesures que le rayon incident soit vertical et qu'ainsi l'épaisseur de la couche absorbante traversée soit égale à l'épaisseur mesurée. L'étincelle sera donc placée un peu en dessus et dans l'axe du tube *a* reconnu vertical et le miroir sera

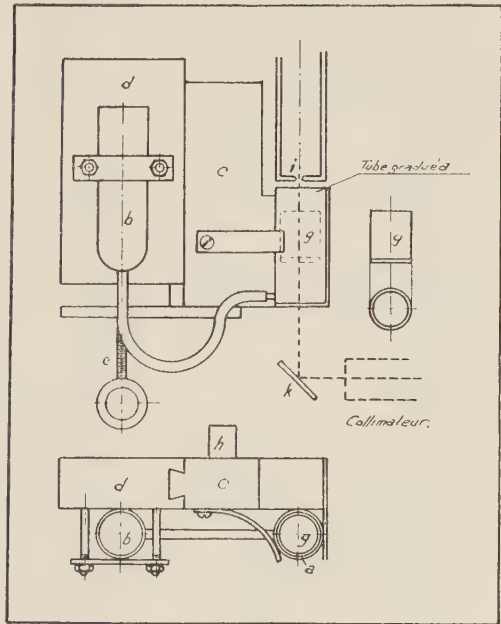


Fig. 6.

placé dans la position pour laquelle le spectre est le plus lumineux.

Les avantages de l'appareil utilisé sont évidents.

La vis *e* permet le réglage précis du niveau, dont la position peut être lue avec exactitude grâce au flotteur. La distance minima séparant la lame de quartz inférieure de l'étincelle est la somme de l'épaisseur

maxima de la couche absorbante et de la hauteur du flotteur. Cette distance, qui pour toutes conditions égales est inférieure à celle nécessitée par l'appareil de Baly sera réduite encore par la possibilité, permise par la précision des lectures, d'employer des solutions plus concentrées. Or l'intensité utile de la source lumineuse varie inversement avec le carré de la distance la séparant du collimateur. Pour une source lumineuse donnée les temps de pose seront donc notablement plus faibles avec mon dispositif qu'avec celui de Baly.

Les appareils utilisés dans mes mesures avaient les caractéristiques suivantes tube gradué *a* : hauteur 32 mm, section 1 cm.² ; flotteur : hauteur env. : 10 mm ; volume nécessaire de la solution 3,5 cm.³ L'éloignement de l'étincelle était de 55 mm et nécessitait des temps de pose de 30 à 40 secondes.

Les spectres d'absorption des différents corps analysés furent établis par l'emploi de solutions aqueuses ou alcooliques suivant les cas, contenant respectivement 0,1 ; 0,01 ; 0,001 et 0,0001 moléculegramme par litre. De chacune des solutions 5 photographies ont été prises à des épaisseurs respectives de 20, 15, 10, 5, 2 mm. L'absorption correspondant à 2 mm d'une solution, était égale à celle obtenue avec 20 mm de la solution dix fois plus diluée. La transparence aux rayons ultra-violets de l'eau et l'alcool utilisés comme dissolvant fut contrôlée avant leur emploi. J'utilisai des plaques « Hauff Ortochromatisch Extra-Rapid » et le révélateur métol-hydroquinone.

RÉSULTATS DE L'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE

(Voir graphiques ci-après,)

Concentration de la sol. en mol. par litre	Épaisseur de la couche absorbante	Épaisseur rapportée à la concentration mol 100.000	Logarithme correspondant	Thiurée	Triméthyl-thiurée	Tétraméthyl thiurée iso	Tetraméthyl-thiurée normale
0,1	20 mm	200.000 mm	5,30	295 $\mu\mu$	295 $\mu\mu$	300 $\mu\mu$	342 $\mu\mu$
	15	150.000	5,18	294	294	298	336
	10	100.000	5,00	293	292	294	331
	5	50.000	4,70	290	286	288	331
0,01	20	20.000	4,30	280	275	276	331
	15	15.000	4,18	276	271	273	330
	10	10.000	4,00	272	270	272	326
	5	5.000	3,70	270	265	271	313
0,001	20	2.000	3,30	261	259	265	288
	15	1.500	3,18	258	258	260	287
	10	1.000	3,00	257	257	256	285
	5	500	2,70	254	250	254	275
0,0001	20	200	2,30	245	246	251	271
	15	150	2,18	239	243	245	267
	10	100	2,00	232	232	234	255
	5	50	1,70				

Concentration de la sol. en molgr. par litre	Epaisseur de la couche absorbante	Epaisseur rapportée à la concentration mol. 100.000	Loga- rithme corres- pondant	Diméthylidiphénylthiurée iso
0,4	10 mm	100.000 mm	5,00	382 $\mu\mu$
	5	50.000	4,70	375
0,01	20	20.000	4,30	369
	15	15.000	4,18	364
	10	10.000	4,00	358
	5	5.000	3,70	354
0,001	20	2.000	3,30	335
	15	1.500	3,18	325
	10	1.000	3,00	302
	5	500	2,70	275
	2	200	2,30	232

Diméthylidiphénylthiurée normale

0,1	5 mm	50.000 mm	4,70					407 $\mu\mu$	
0,01	20	20.000	4,30					398	
	15	15.000	4,18					394	
	10	10.000	4,00					384	
	5	5.000	3,70					377	
0,001	20	2.000	3,30					365	
	15	1.500	3,18					363	
	10	1.000	3,00					352	
	5	500	2,70					342	
	3,2	320	2,50					330	
0,0001	20	200	2,30	237	258			305	
	15	150	2,18	235	261	274		298	
	10	100	2,00	233	262	273	276	294	
	8	80	1,90			263	272	276	292
	4	40	1,60			267			282

Concentration de la sol. en molgr. par litre	Epaisseur de la couche absorbante	Epaisseur rapportée à la concentration mol. 100.000	Loga- rithme corres- pondant	Tétraphénylthiurée iso
---	---	--	---------------------------------------	------------------------

0,1	10 mm	100.000 mm	5,00	402 $\mu\mu$
	5	50.000	4,70	399

0,01	20	20.000	4,30	392
	15	15.000	4,18	386
	10	10.000	4,00	383
	5	5.000	3,70	377

0,001	20	2.000	3,30	369
	15	1.500	3,18	363
	10	1.000	3,00	358
	5	500	2,70	346

0,0001	20	200	2,30	339
	15	150	2,18	323
	10	100	2,00	306
	5	50	1,70	232

Tétraphénylthiurée normale

0,0092	20	18.400	4,26	440 $\mu\mu$
	15	13.800	4,14	434
	10	9.200	3,96	430
	5	4.600	3,66	426

0,00092	20	1.840	3,26	400
	15	1.380	3,14	390
	10	920	2,96	384
	5	460	2,66	374

0,00092	20	184	2,26	359
	15	138	2,14	350
	10	92	1,96	250-265 272-276 344
	5	46	1,66	247 320

Concentration de la sol. en molgr. par litre	Epaisseur de la couche absorbante	Epaisseur rapportée à la concentration mol. 100.000	Loga- rithme corres- pondant	Pentaméthylthiobiuret iso
0,1	10 mm	100.000 mm	5,00	390 $\mu\mu$
	5	50.000	4,70	383
0,01	20	20.000	4,30	375
	15	15.000	4,18	365
	10	10.000	4,00	373
	5	5.000	3,70	353
0,001	20	2.000	3,30	346
	15	1.500	3,18	343
	10	1.000	3,00	332
	5	500	2,70	316
0,0001	20	200	2,30	300
	14	140	2,16	241 274 294
	10	100	2,00	254 271 277 293
	8	80	1,90	257 270 279 290
	6,50	65	1,80	264 285

Pentaméthylthiobiuret normal

0,1	10 mm	100.000 mm	5,00	424 $\mu\mu$
	5	50.000	4,70	410
0,01	20	20.000	4,30	397
	15	15.000	4,18	394
	10	10.000	4,00	387
	5	5.000	3,70	383
0,001	20	2.000	3,30	370
	15	1.500	3,18	359
	10	1.000	2,70	350
	5	500	2,70	337
0,0001	20	300	2,30	325
	15	150	2,18	322
	9	90	1,97	260 274 320
	6	60	1,78	262 272 277 310
	5	50	1,70	264 271 279 302
	4	40	1,60	285

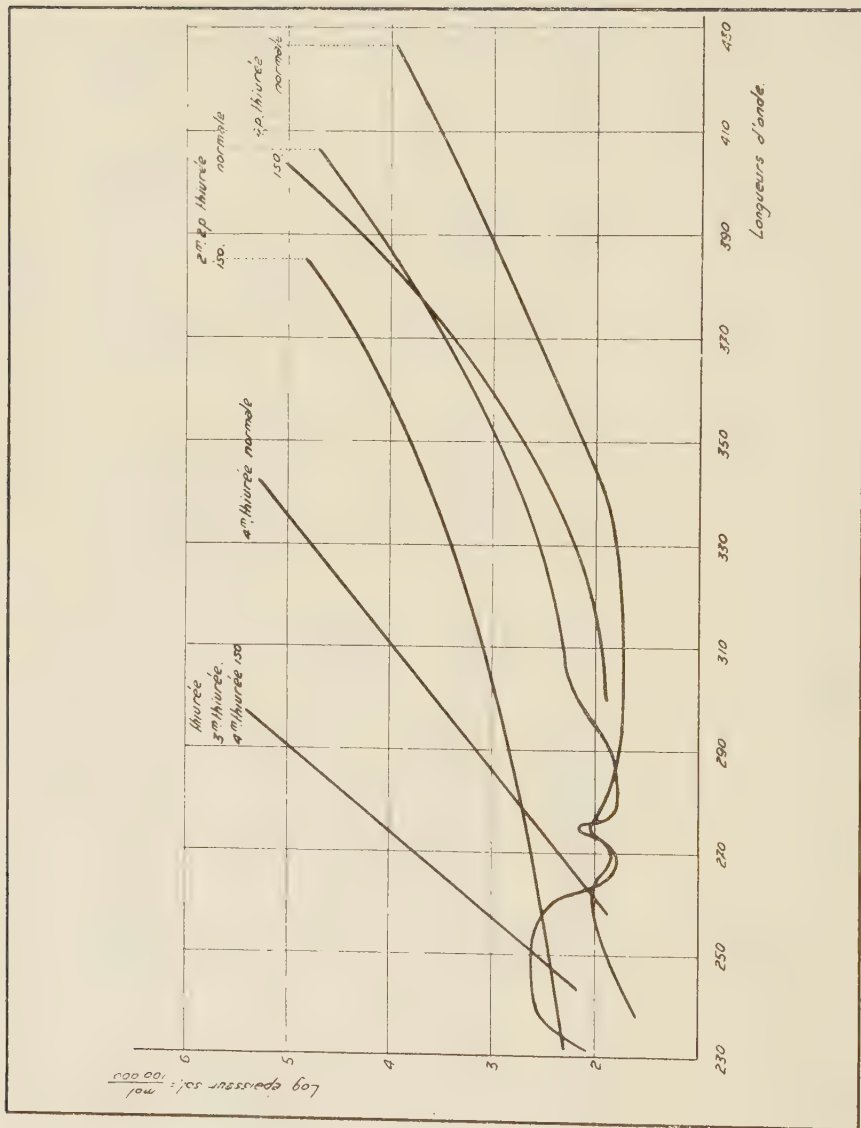


Fig. 7.

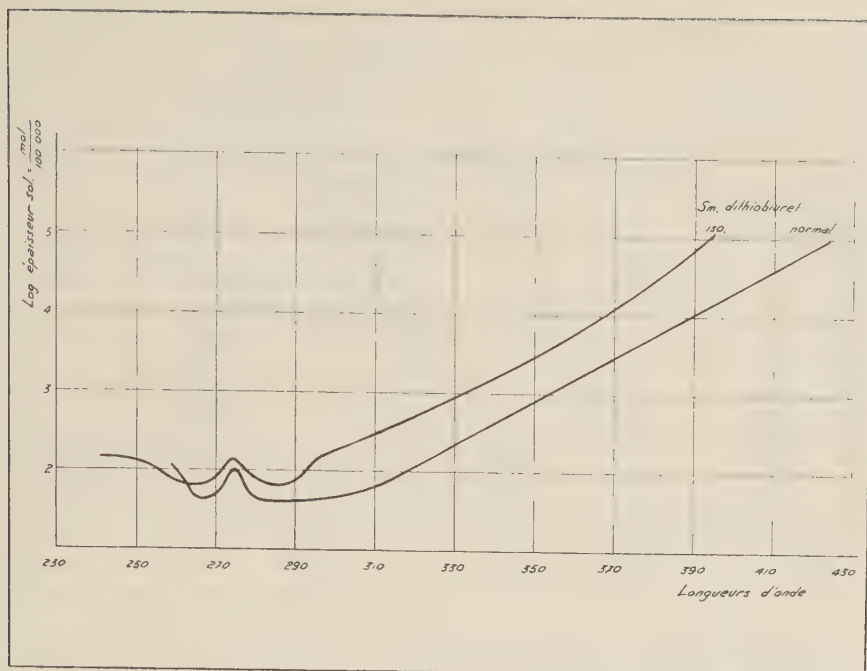


Fig. 8.

Résumé et conclusion.

Le groupement $C=S$ a un caractère chromophore bien marqué et souvent observé. Mes résultats le confirment.

1. Les dérivés normaux ont un pouvoir absorbant notablement supérieur à celui de leurs isomères respectifs. Cette augmentation du pouvoir absorbant est apparent à l'œil déjà pour les tétraphénylthiurées. Le composé iso est incolore, son isomère est jaunâtre.

2. Le pentaméthylthiobiuret normal, dont l'absorption est déterminée par deux groupes $C=S$, absorbe davantage que la diméthyl-diphénylthiurée normale et que l'iso-tétraphénylthiurée contenant respectivement, à part un groupe $C=S$ chez l'un et $C-S$ chez l'autre, deux et quatre groupes phényles.

3. Les spectres d'absorption des isomères normaux des diméthyl-diphénylthiurée et tétraphénylthiurée présente une sélection faible, mais caractéristique. Ceux des isomères iso sont continus.

La thiurée, la triméthylthiurée et l'iso-tétraméthylthiurée ont pratiquement même spectre d'absorption nettement différent de celui de

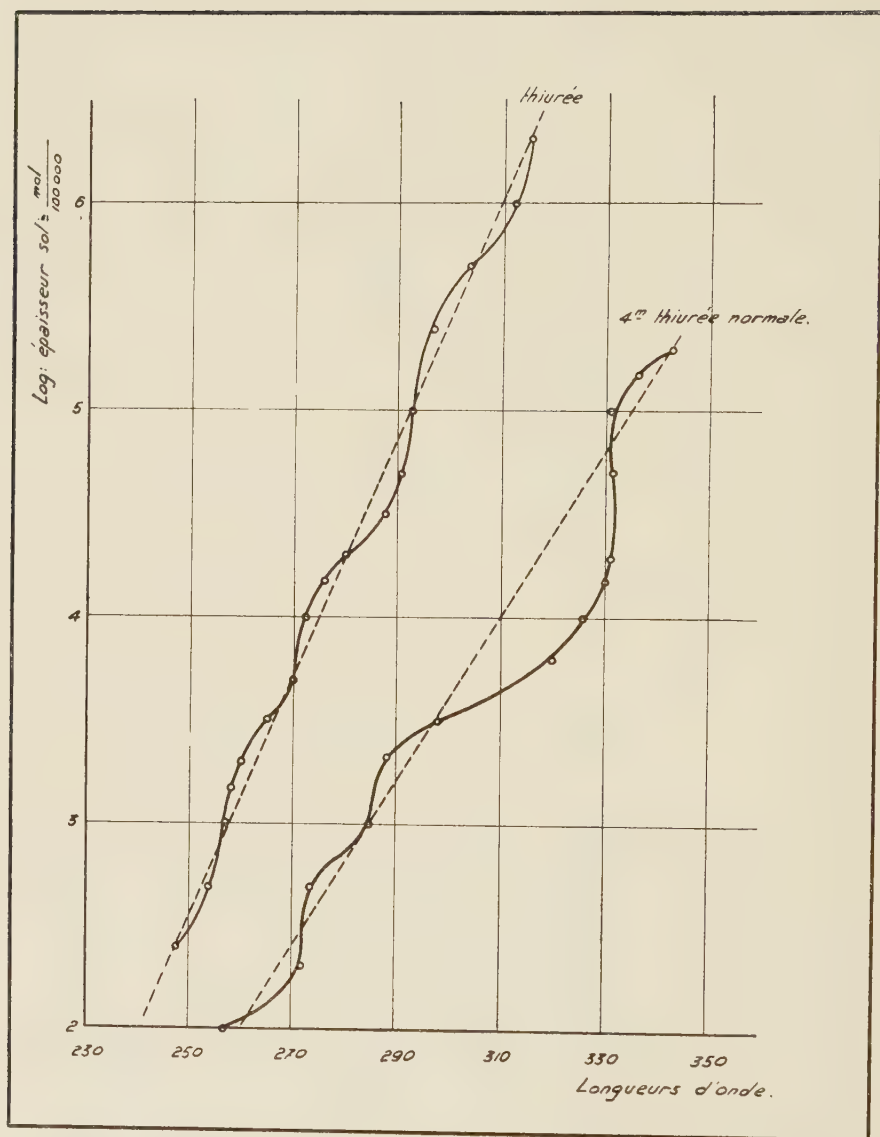


Fig. 9.

la tétraméthylthiurée normale. Le soufre dans la thiurée, dans la triméthylthiurée et vraisemblablement dans les thiurées incomplètement substituées, doit être lié au carbone par une seule valence. La formule symétrique de la thiurée serait à rejeter. Tel est le résultat certain de mon travail qui par contre ne permet pas de préjuger du rôle de la seconde valence du soufre. Est-elle liée à l'azote, à l'hydrogène ou crée-t-elle la polarité de la molécule ? La dernière hypothèse apparemment satisfait le mieux nos connaissances actuelles sur la nature des forces liant les atomes dans la molécule. Des investigations physiques éclairciraient cette question.¹

Il nous semble que les thiurées pourraient être divisées en 3 groupes :

1. Les thiurées proprement dites comprenant la thiurée et ses dérivés de substitution qui lui sont apparentés par leur mode de formation.

2. Les thiurées dans lesquelles l'atome de soufre est doublement lié au carbone (dérivés de l'acide thiocarbonique). Ce groupe comprend les dérivés tétrasubstitués normaux qu'on obtient le mieux par l'action du thiophosgène sur les amines disubstituées.

3. Les thiurées dans lesquelles l'atome de soufre est lié par une valence au carbone, l'autre valence étant saturée par un groupe alcoyle ou aryle.

On les obtient en faisant agir sur la thiurée ou ses produits de substitution successivement un halogène alcoyle ou aryle et une base.

Les spectres d'absorption observés n'ont pas la régularité que leur prêtent les graphiques qui ont été tracés en prenant des moyennes. Les spectres des thiurées aliphatiques notamment présentent des sinuosités intéressantes. Elles sont régulières et peu accentuées pour la thiurée, la triméthylthiurée et l'isotétraméthylthiurée, inégales et fortes pour la tétraméthylthiurée normale. Fig. 9. Ces faits doivent certainement être aussi en relation avec la constitution des thiurées.

Les résultats acquis pour la thiurée sont applicables à ses solutions. A l'état solide elle se présente sous deux formes, bacillaire et tabulaire, suivant les conditions de température et de concentration des eaux-mères dont elle provient. Selon Schaum², la molécule de thiurée serait à l'état solide construite suivant deux types, mais en solution,³ la forme instable se transforme immédiatement en la forme stable. La détermination des spectres d'absorption des deux formes cristallines serait intéressante pour l'établissement de leur constitution, mais difficile à réaliser. Il serait plus aisé, quoique encore délicat, de mesurer et comparer l'absorption d'une solution chaude et concentrée de laquelle se sépareront des cristaux bacillaires, à celle d'une solution froide et moins concentrée d'où peut cristalliser l'autre forme.

¹ Voir Victor Henry, *Structure des molécules*, p. 16.

² A. **411**, 161 et suiv. (1916).

³ Muller Z. ph. Ch. **86**, 177 et suiv.



PAUL ATTINGER S.A.
NEUCHÂTEL

